



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 125 818**

⑫ Número de solicitud: 009700100

⑤① Int. Cl.⁶: C09K 19/38

C08G 63/60

C07B 57/00

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **20.01.1997**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.1999**

Fecha de concesión: **29.06.1999**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
16.06.1999

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2000**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.02.2000

⑦③ Titular/es:
**Consejo Superior Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es:
**Pérez-Méndez, María Mercedes y
Marco Rocha, Carlos**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento de obtención de cristales líquidos colestéricos por recristalización estereoselectiva.**

⑤⑦ Resumen:
Procedimiento de obtención de cristales líquidos colestéricos por recristalización estereoselectiva. Procedimiento mediante el cual se sintetiza los polímeros, el PTOBEE ($C_{26}H_{20}O_8$)_n, y el PTOB-DME ($C_{34}H_{36}O_8$)_n, con la adición de dicloruro de ácido y DL-treo-1,2-butanodiol en Cl-naftaleno y DL-1,2-dodecandiol con óxido de difenilo, respectivamente, pasándolos por una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente, calentando la mezcla, decantando en tolueno la mezcla y filtrando. En el tolueno resultante de decantar el polímero precipita el enantiómero (-)PTOBEE. Los compuestos obtenidos tienen naturaleza de cristal líquido colestérico, obtenidos por recristalización estereoselectiva en tolueno.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 125 818 B1

DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de cristales líquidos colestéricos por recristalización estereoselectiva.

Sector de la técnica

La presente invención se encuadra dentro de un primer sector químico con implicaciones tanto ópticas (respuesta sensible a la temperatura: indicadores térmicos y sensores de radiación), como biológicas por su carácter de cristal líquido (W. Elser and R. D. Ennulat, "Advances in Liquid Crystals". Vol. 2, Brown, G. H. (Ed.), Academic Press, New York, 1976, pp. 73).

Estado de la Técnica

Los *cristales líquidos* son sistemas auto-organizables. No pasan directamente del estado cristalino al fundido isotrópico, al calentar, sino que forman *mesofases* que combinan el *orden* del cristal perfecto con la *movilidad* del líquido. Su base molecular es casi siempre sencilla: forman moléculas anisotrópicas o anfifílicas con una geometría rígida (*unidad mesogénica*) unida a otra parte flexible (*espaciador*), que empaquetan en bloques con propiedades anisotrópicas, (H. Ringsdorf, B. Schlarb and J. Venzmer, "Molecular Architecture and Function of Polymeric Oriented Systems. Models for the Study of Organization, Surface Recognition, and Dynamics of Biomembranes" Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, pp 116). La orientación paralela de su eje molecular longitudinal es común a todas las mesofases. Dos clases principales pueden distinguirse: *Nemáticos* (con sus centros moleculares distribuidos isotrópicamente) y *esmécticos* (centros moleculares organizados en planos). La disposición espacial de planos nemáticos apilados en una superestructura helicoidal caracterizada por una quiralidad preferente se conoce como mesofase *colestérica*.

Los colestéricos reflejan la luz incidente y cuando su paso de hélice es comparable a la longitud de onda de la luz visible, exhiben colores brillantes típicos.

El desarrollo de los cristales líquidos poliméricos siguió al de los monoméricos y comenzó con polímeros cuya cadena principal como un todo actuaba como mesógeno, tanto preparados a partir de solución (*liotrópicos*) como a partir del fundido (*termotrópicos*).

Las unidades mesogénicas en cristales líquidos polímeros se introdujeron posteriormente bien colgados de la cadena principal a través de un espaciador flexible (de cadena lateral) o unidos a lo largo de la cadena principal por un espaciador alifático flexible (de cadena principal).

En 1982, Lenz y colaboradores (C. Ober, J. -I. Jin, R. W. Lenz, Polym. J. 1982, 14, 9), sintetizaron polímeros cristales líquidos termotrópicos cuya unidad mesogénica, previamente estudiada en traba os de bajo peso molecular, se basaba en un residuo central de ácido tereftálico flanqueado por dos residuos p-oxibenzoil conectados a espaciadores flexibles de polimetileno. Obtuvieron altas temperaturas de transición a la mesofase y al fundido isotrópico.

También en 1982, Galli y colaboradores (G. Galli, E. Chiellini, C. K. Obert, R. W. Lenz, Makromol. Chem., 1982, 183, pp. 2693), introdujeron al mismo mesógeno espaciadores flexibles compatibles con el sistema acuoso bajo condiciones fisiológicas (espaciadores hidrofílicos de bajo peso molecular con terminación hidroxilo, de tipo oligo oxietilénico y oligo oxipropilénico, este último conteniendo centros quirales en cada unidad), que también habían sido utilizados en cristales líquidos de bajo peso molecular, con el fin de disminuir las temperaturas de transición. Observaron la influencia del tipo, longitud y distribución de los espaciadores en el comportamiento de las mesofases formadas. Limitaron el carácter cristal líquido de los polímeros a 10 unidades en el espaciador.

En 1983, Malanga y colaboradores (C. Malanga, N. Spassky, R. Menicagly, E. Chiellini, Polymer Bulletin 1983, 9, pp. 336), extendieron la síntesis, utilizando como espaciadores flexibles dioles ópticamente activos de diferente longitud y grado de sustitución, capaces no solo de impartir a los polímeros un carácter hidrofílico sino también la disposición estereoquímica de la mesofase colestérica. Partiendo de glicoles quirales (un enantiomero de signo determinado) como espaciador, obtuvieron en todos los casos polímero con el mismo signo óptico. Cuando utilizaron de partida la mezcla recémica de glicol como espaciador, siempre obtuvieron polímero no-quiral, "racémico" con mesofase nemática o esméctica, nunca colestérica (E. Chiellini, R. Po, S. Carrozzino, G. Galli and B. Gallot, "Chiral Liquid-Crystalline Polymers. IX. The Effect of Chiral Spacer Structure in Thermotropic Polyesters", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, Vol. 179, 405-418); E. Chiellini, R. Solaro, G. Leonardi, R. Lisciani, G. Mazzanti, Eur. Pat. Appl., 19 pp, EP 509968 A1 921021; E. Chiellini, R. Solaro, L. Bemporad, S. D'Antone, Eur. Pat. Appl., 11 pp, EP 486445

A2 920520; E. Chiellini, R. Solaro, L. Bemporad, Eur. Pat. Appl., 13 pp, EP 486437 A2 920520

El concepto de la recristalización selectiva es un concepto de actualidad en química orgánica (P. Renaud, T. Bourquard, M. Gerster, N. Moufid, *Stereoselective Reactions of Sulfinylated Benzyl Radicals. Effect of Solvents and Lewis Acids*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, **33**, No. 15/16, 1601-1603; R. Tamura, S. Susuki, N. Azuma, A. Matsumoto, F. Toda, A. Kamimura, K. Hori, "Preparation of Chiral Nitroxide Radicals and Spontaneous Optical Resolution by Recrystallization", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, **33**, No. 8, 878-879; H. J. Federsel, "Chirotechnology. Industrial Synthesis of Optical Active Compounds", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, **33**, No. 9, 1013). La separación de mezclas racenicas en sus dos enantiómeros es tan compleja, cara y laboriosa que la cristalización estereoselectiva de un componente en un determinado disolvente viene a resolver muchos problemas prácticos, además de su innegable interés industrial y económico.

Descripción de la invención

El interés tecnológico y biológico de los poliésteres termotrópicos con carácter quiral, nos llevó a plantear la síntesis de estos materiales utilizando espaciadores con carbono asimétrico en su fórmula molecular y distintas longitudes en la cadena alifática lateral del espaciador flexible, que no excedieran por su longitud la crítica para poseer carácter de cristal líquido.

En la presente invención se ha utilizado la misma unidad mesogénica que Chiellini y colaboradores: [HTH = 4,4'-(ácido tereftaloil-dioxi dibenzoico)] en la cadena principal y dos glicoles distintos como espaciador que han dado lugar a dos poliésteres termotrópicos diferentes.

El procedimiento se caracteriza por las siguientes etapas:

a. Adición de dicloruro de ácido y DL-treo-1-2 butadiol en Cl-naftaleno y se pasa por una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente durante más de 35 minutos.

b. Calentamiento de la mezcla por encima de los 100°C en corriente de nitrógeno durante más de 3 horas.

c. Decantación en tolueno de la mezcla, que se filtra, que se seca con bomba de vacío y se lava con etanol, a fin de arrastrar el Cl-naftaleno.

d. Obtención del polímero PTOBEE (C₂₆H₂₀O₈)_n,

e. La disolución del tolueno resultante de decantar el anterior polímero que se guarda en un recinto estanco.

f. Obtención de (-) PTOBEE por precipitación. Filtrado. Secado.

Para el PTOBDME (C₃₄H₃₆O₈)_n, el procedimiento es el siguiente:

a. Adición de dicloruro de ácido y DL-1,2 dodecandiol con óxido de difenilo y se pasa por una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente durante más de 30 minutos.

b. Calentamiento de la mezcla por encima de los 100°C en corriente de nitrógeno durante más de 3 horas.

c. Decantación en tolueno la mezcla, que se filtra, que se seca con bomba de vacío, se lava con etanol, se filtra y se seca.

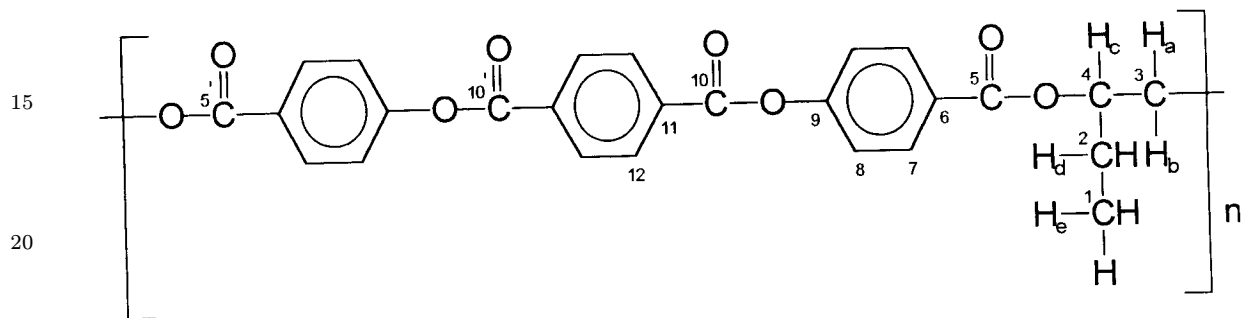
d. Obtención del polímero.

e. La disolución del tolueno resultante de decantar el anterior polímero que se guarda en un recinto estanco.

Ejemplo 1

A un matraz de 50 c.c. provisto de agitador magnético, placa calefactora y refrigerante de bolas, se adicionan 4.5 g del dicloruro de ácido TOBC ($C_{22}H_{12}O_6C_{12}$) y 0.92 g de DL- treol-2 butandiol en 25.5 ml de Cl-naftaleno. Se pasa corriente de nitrógeno a temperatura ambiente durante 35 minutos. Pasado este tiempo se calienta por encima de $100^{\circ}C$ en corriente de N_2 durante 3 horas. Una vez pasado este tiempo se decanta en tolueno el contenido del matraz, se filtra, se seca con bomba de vacío y se lava con etanol a fin de arrastrar el Cl-naftaleno. El polímero así obtenido es PTOBEE ($C_{26}H_{20}O_8$), caracterizado por RMN como:

10



20

Este compuesto ha sido reportado por Chiellini (6) como cristal líquido nemático. Nosotros lo reportamos como colestérico.

25

Ejemplo 2

La disolución de tolueno resultante de decantar el polímero tras su síntesis, es nítido y transparente, y se guardó en recinto estanco. Algún tiempo después se obtiene un precipitado de color blanco que una vez analizado por RMN confirma la estructura de (-)PTOBEE. El valor de su (ORD) (Optical Rotatory Dispersion) es $[\alpha]_{25589} = -2.33$ [0.0056 mol/l, tolueno]. La cristalinidad evidenciada por DSC (calorimetría diferencial de barrido) es superior a la mostrada por el producto original de síntesis PTOBEE, precipitado anteriormente en tolueno y filtrado. Este producto, (-) PTOBEE, se considera, por tanto, obtenido mediante recristalización estereoselectiva en tolueno, partiendo del producto de síntesis. Su naturaleza de cristal líquido colestérico.

35

Ejemplo 3

Se añaden a un matraz de 50 c.c.: 4.5 g de TOBC y 2.05g de DL- 1,2-Dodecandiol con 25.37 ml de 25.4 ml de Oxido de Difenilo. Se pasa corriente de Nitrógeno durante 30 min a temperatura ambiente, calentando a continuación por encima de $100^{\circ}C$ en corriente de N_2 durante 3 horas. La solución transparente se decanta en 250 ml de Tolueno, filtrando el precipitado y secándolo en bomba de vacío. Mas tarde se lava con etanol, se filtra y seca a vacío.

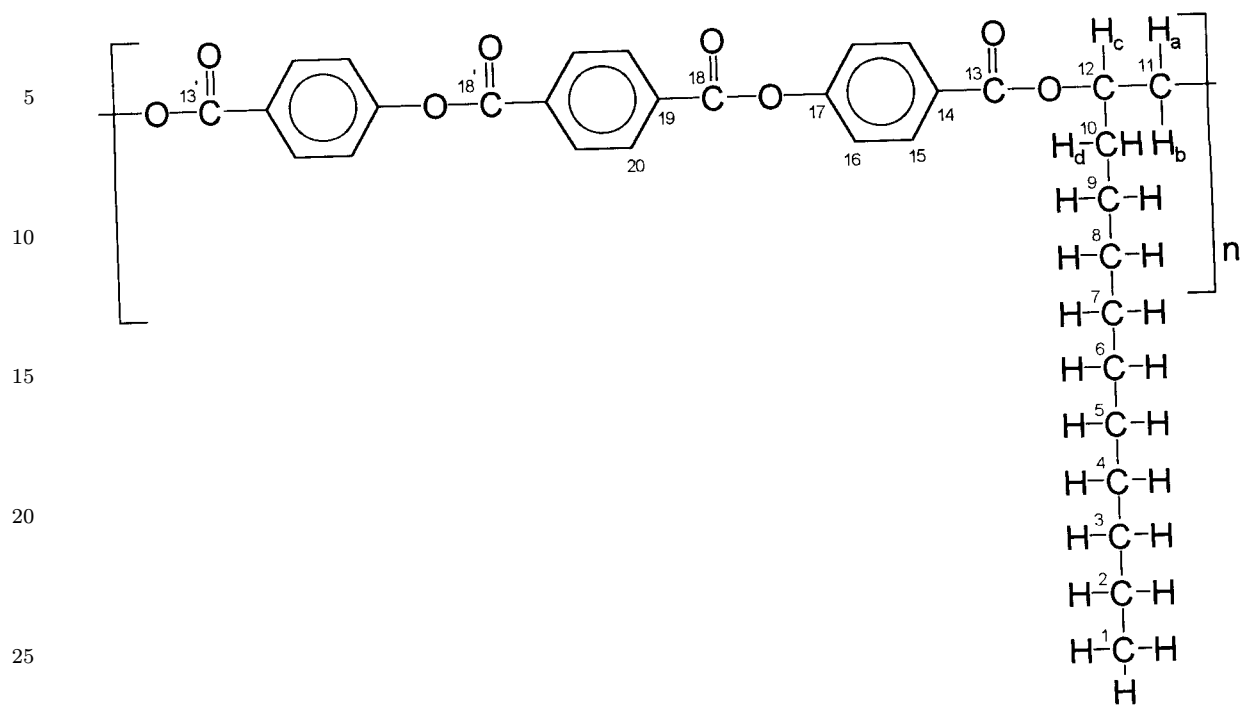
45

La estructura por RMN de este nuevo polímero PTOBDME($3_{34}H_{36}O_8$) resulta ser:

50

55

60

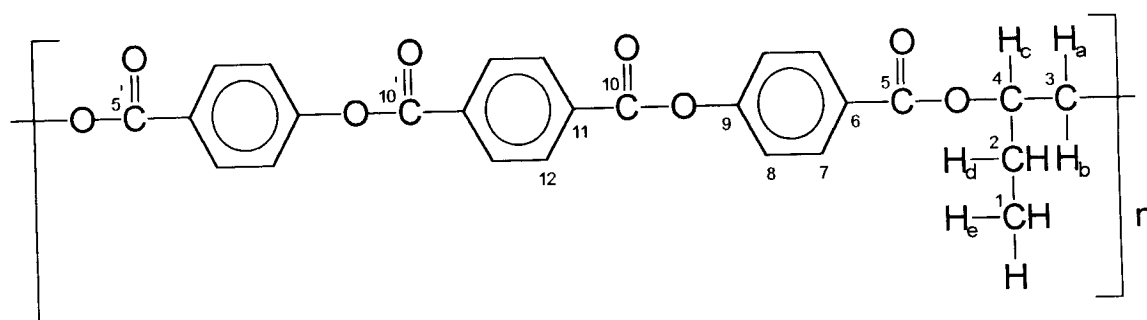


Su naturaleza de cristal líquido colestérico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de cristales líquidos colestéricos, **caracterizado** por las siguientes etapas:

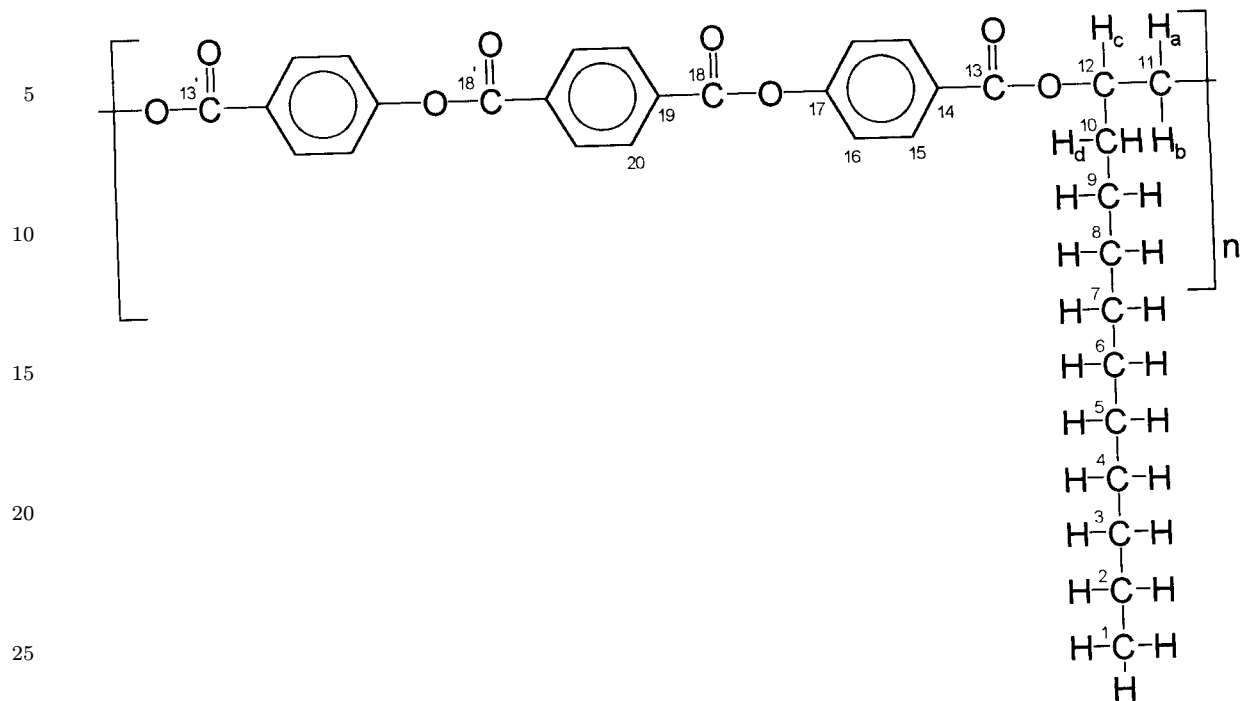
- a. Adición de dicloruro de ácido y de la mezcla racémica DL-treo-1-2 butanodiol en Cl-naftaleno y se pasa por una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente durante más de 35 minutos.
- b. Calentamiento de la mezcla por encima de 100°C en corriente de nitrógeno durante más de 3 horas.
- c. Decantación en tolueno de la mezcla, recrystalizando estereoselectivamente que se filtra y se seca con bomba de vacío, lavándolo con etanol, a fin de arrastrar el Cl-naftaleno.
- d. Obtención del polímero PTOBEE(C₂₆H₂₀O₈)_n, no recémico con un empaquetamiento quiral.



- e. La disolución del tolueno resultante de decantar el anterior polímero que se guarda en un recinto estanco.
- f. Obtención de PTOBEE enantioméricamente puro, por precipitación. Filtrado. Secado.

2. Procedimiento de obtención de cristales líquidos colestéricos, según la reivindicación 1, **caracterizado** por las siguientes etapas:

- a. Adición de dicloruro de ácido y de la mezcla racémica DL-1,2 dodecandiol con óxido de difenilo y se pasa por una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente durante más de 30 minutos.
- b. Calentamiento de la mezcla por encima de 100°C en corriente de nitrógeno durante más de 3 horas.
- c. Decantación en tolueno la mezcla, que recrystaliza estereoselectivamente, que se filtra, que se seca con bomba de vacío, se lava con etanol, se filtra y se seca.
- d. Obtención del polímero PTOBDME(C₃₄H₃₆O₈)_n, no recémico, con un empaquetamiento quiral.



e. Arrastre de PTOBDME en la disolución de tolueno resultante de decantar el anterior polímero, que se guarda en un recinto estanco.

f. Obtención de PTOBDME enantioméricamente puro, por precipitación. Filtrado. Secado.

3. Procedimiento de obtención de cristales líquidos colestéricos, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por la utilización del tolueno como disolvente capaz de decantar (recristalizar) estereoselectivamente un enantiomero de polímeros cristal-líquido, de naturaleza coléstérica, sintetizados a partir de una mezcla recémica, no quiral de sus correspondientes glicoles.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 125 818
⑫ N.º solicitud: 9700100
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 20.01.97
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C09K 19/38, C08G 63/60, C07B 57/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MOL. CRYST. LIQ. CRYST., 1990, Vol. 179, páginas 405-418. E. CHIellini et al. "Chiral Lyquid-Crystalline Polymers. The effect of chiral spaces structure in thermotropic polyesters".	1,2
A	EP 251688 A (NIPPON OIL CO.) 07.01.1988, todo el documento.	1,2
A	EP 218369 A (NIPPON OIL CO.) 15.04.1987, reivindicaciones.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
20.04.98

Examinador
P. Fernández Fernández

Página
1/1